

Available online at www.sciencedirect.com**SciVerse ScienceDirect**

Procedia Engineering 27 (2012) 1758 – 1765

**Procedia
Engineering**www.elsevier.com/locate/procedia

2011 Chinese Materials Conference

Microstructure and properties of HVOF spraying WC-10Co-4Cr coatings

Qun Wang^{a,*}, Xibin Wu^a, Luoxing Li^a, Zhigang Li^b, Sixin Lin^b^aCollege of Materials Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China^bAdvanced metalizing supplies CO., Ltd, Foshan 528000, China

Abstract

Three WC-10Co-4Cr coatings were deposited with various spraying parameters (6 and 6.5 GPH kerosene flux, 1850 and 1950 SCFH oxygen flux, and 330 and 380mm spray distance) by using Parxair JP-8000 HVOF thermal spray system. The coating properties such as hardness, crystalline phase, fracture toughness, thickness per pass and abrasive wear resistance have been investigated. The results indicates that kerosene flux, oxygen flux, and spray distance have remarkable effects on coatings microstructure and performance, but only slightly effect on phase of coatings. The hardness of WC-10Co-4Cr coatings increases with the kerosene flux and oxygen flux. Both the wear loss and the fracture toughness decrease with the increasing of coating hardness. Also, the WC-10Co-4Cr coatings exhibit excellent wear resistance compared to hardening and tempering 45 steel.

© 2011 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer-review under responsibility of Chinese Materials Research Society. Open access under [CC BY-NC-ND license](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Keywords: HVOF; Coating; Hardness; Abrasive wear

HVOF 制备 WC-10Co-4Cr 涂层的结构及性能研究

王群^{a,*}, 伍细斌^a, 李落星^a, 李志刚^b, 林斯欣^b湖南大学材料科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; ^b.先进机械设备有限公司, 广东 佛山 528000

* Corresponding author. Tel.: 86-13787113453; fax: +86-731-88821950.

E-mail address: 13787113453@163.com.

摘要

选用不同的煤油流量、氧气流量以及喷涂距离,采用 Praxair JP-8000 型超音速火焰喷涂设备制备了三种 WC-10Co-4Cr 涂层,测试了涂层的相结构、显微硬度、开裂韧性和抗磨粒磨损性能。结果表明氧气流量、煤油流量和喷涂距离对 WC-10Co-4Cr 涂层的组织结构和性能有一定的影响,但是对涂层的相结构影响很小。涂层的硬度和致密度随着煤油和氧气流量的增大而增大,另外,涂层的磨损失重和开裂韧性都随着涂层的硬度增大而降低。相对于调制态 45 钢,WC-10Co-4Cr 涂层具有优异的抗磨粒磨损性能。

关键词: 超音速火焰; 涂层; 硬度; 磨粒磨

超音速火焰喷涂 (HVOF) 是 20 世纪 80 年代初在普通火焰喷涂和等离子喷涂的基础上发展起来的一种新型热喷涂技术^[1]。由于 HVOF 喷涂焰流具有较低的温度和超音速的喷射速度,因此其涂层具有高的结合强度、硬度和耐磨性以及低的孔隙率等优良性能。

近年来国内外对 WC-Co-Cr 涂层的冲蚀性能进行了研究^[2-3],由于 Cr 的加入不仅显著提高了 WC 颗粒和 Co 粘结相的结合,而且改善了涂层的抗腐蚀能力。因此,WC-Co-Cr 涂层被成功用于水力机械部件的表面防护^[4]。HVOF 喷涂的 WC-Co-Cr 涂层还被证实具有很出色的抗磨粒磨损性能,从而在实际生产中获得了广泛的应用^[5-7]。在采用超音速火焰工艺制备金属 WC 涂层时,燃烧介质流量和喷涂距离对涂层的性能有较大的影响。本文通过改变 HVOF 喷涂工艺参数制备了三种 WC-10Co-4Cr 涂层,探讨了氧气流量、煤油流量和喷涂距离的变化对 WC-10Co-4Cr 涂层组织结构和性能的影响,为合理选择喷涂工艺以获得优质涂层提供依据。此外,本文还对 WC-10Co-4Cr 涂层和调制态 45 钢的抗磨粒磨损性能做了对比。

1. 试验材料及方法

1.1. 基体与粉末

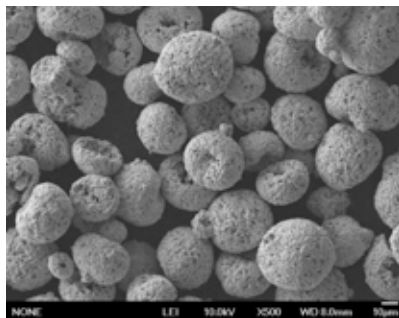


图 1. WC-10Co-4Cr 粉末 SEM 照片

Fig. 1. The SEM micrograph of WC-10Co-4Cr powder

基体为调制态 45 钢,磨粒磨损对比试样的材料也为调制态 45 钢。试验用粉末采用 Praxair 公司生产的 WC-10Co-4Cr (代号: 1350VM) 粉末,其粒度分布为 $+15 \sim -45 \mu\text{m}$,粉末的形貌如图 1 所示。可以看出,WC-10Co-4Cr 粉末的形状为近球状,球形的形状有利于粉末的流动,便于喷涂过程中能顺利地送粉;另外,单个粉末球体上的孔洞比较均匀,使得粉末在焰流中能均匀的受

热，有利于提高喷涂材料在基体上沉积，而获得致密的涂层。

1.2. HVOF 喷涂试验

喷涂设备为 Praxair JP-8000 型超音速火焰喷涂系统，该系统以煤油为燃料，氧气作为助燃气，送粉载气采用氮气，喷涂工艺参数见如 1 所示。

表 1 HVOF 制备 WC-10Co-4Cr 涂层的主要工艺参数

Table 1 The HVOF spray parameter of depositing the WC-10Co-4Cr coating

Coatings NO.	Kerosene flux/GPH	Oxygen flux/SCFH	Powder feed rate/ g·min ⁻¹	Spraying Distance/mm
C1	6.0	1850	90	380
C2	6.0	1950	90	330
C3	6.5	1950	90	330

其中 C1 组的喷涂参数为 Praxair 公司提供的标准参数，C2 和 C3 组是在降低喷涂距离的基础上，采用了不同流量的煤油，以探讨煤油流量对涂层性能的影响。喷涂前，对试样进行除锈、除油等预处理，然后采用 240 μm （60 目）白刚玉砂进行粗化处理，将待喷涂试样在特制的风冷夹具上装夹、喷涂，为了使基体温度低于 150℃，每喷涂 8 道次停枪一次，直至涂层厚度达到 300 μm 左右。

1.3. XRD 试验

用线切割加工出尺寸为 10mm×10mm×5mm 的带有涂层的试样，在 SIEMENS SD 5000 型 X 射线衍射仪上涂层进行相结构测试，阳极靶为 Cu 靶，扫描角度从 25~90°，管压 35KV，管流 30mA，积分时间 0.2s，采样间隔 0.02s。

1.4. 硬度试验

用线切割加工出尺寸为 10mm×14mm×5mm 的带有涂层的试样，经过镶嵌、初磨和抛光后，分别用 Wilson Wolpert 401MVA 型显微硬度计和 HVS-5 小负荷维氏硬度计测试涂层截面上不同的 10 个点的硬度，试验载荷分别为 300g、1000g 和 5000g，压力保持时间为 10s。

1.5. 开裂韧性试验

将带有涂层的试样镶嵌、打磨并且抛光后，用小负荷维氏硬度计，将硬度计的载荷调整到 5kg 在涂层截面的中间每隔一定距离打一个压痕对角线平行于涂层表面的压痕。在光学显微镜下测量压痕对角线长度的一半 a 和压痕裂纹长度 c 。根据 Wilshaw 公式来计算涂层的开裂韧性^[8]：

$$K_C = 0.079 \frac{P}{a^{3/2}} \log \left(\frac{4.5a}{c} \right) \quad (1)$$

其中： P ：载荷（N）； a ：压痕的对角线长度的一半（ μm ）； c ：压痕中心至裂纹末端的距离

(μm)。

1.6. 磨粒磨损试验

采用 MLS-225 型湿砂橡胶轮式磨粒磨损机型试验机，磨粒磨损试样尺寸为 $56\text{mm} \times 25\text{mm} \times 5\text{mm}$ 。磨粒磨损的磨料选用 20-40 目的 1500g 石英砂和 1000g 水混合而成，试验载荷为 100N，橡胶轮转速为 240r/min。每个试样分 4 次，预磨 500 转，正式磨 3 轮，每轮 3000 转，共计 9500 转。将每次磨损后的试样冲洗干净、烘干后用精度为 0.1mg 的 FA1004 型电子分析天平称量质量，以计算出磨损质量损失，将调制态 45 钢作为与涂层对比试样。

2. 试验结果与分析

2.1. 物相分析

图 2 为 WC-10Co-4Cr 粉末和 3 种涂层的 X 衍射相分析图谱。通过对比可以发现，涂层中的相与粉末中的相基本相同，仍以 WC 为主相，但都出现了少量 W_2C 相。这说明了 WC 粉末在超音速火焰加热过程中发生了少量分解和脱碳，生成了 W_2C 相^[9]；涂层中并没有出现文献^[10]报道的 $\text{Co}_x\text{W}_y\text{C}$ 相或 W 相，从这个方面说明，在喷涂过程中仅发生了少量 WC 氧化现象，大多数 WC 相被很好地沉积到涂层中去了。另外，由图 2 可以看出，三种涂层的相结构相似，这说明在采用以煤油为燃料的 JP8000 型喷枪制备金属 WC 涂层时，喷涂工艺参数变化对涂层相结构的影响不大。

2.2. 涂层的硬度分析

不同载荷下的三种涂层截面的硬度如图 3 所示，可以看出：载荷越小，涂层硬度越高，这是因为在载荷较大条件下，压痕接触涂层气孔的几率变大，导致涂层硬度变低。涂层 C3 的硬度是最高的。喷涂的工艺参数对涂层的硬度产生影响^[11]，煤油流量和氧气流量以及随之而改变的燃烧室压力对涂层硬度和致密度有较大影响，随着煤油流量和氧气流量的增大，燃烧室压力也增大（C1=97PSI，C2=101PSI，C3=104PSI），涂层的硬度也随之增大。可以通过增加煤油和氧气的流量来达到提高涂层硬度的目的。

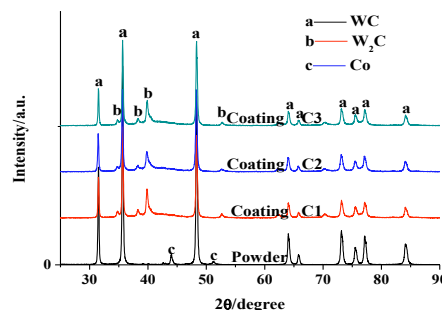


图 2. WC-10Co-4Cr 粉末和涂层的 XRD 衍射图谱

Fig. 2. XRD patterns of WC-10Co-4Cr powder and coatings

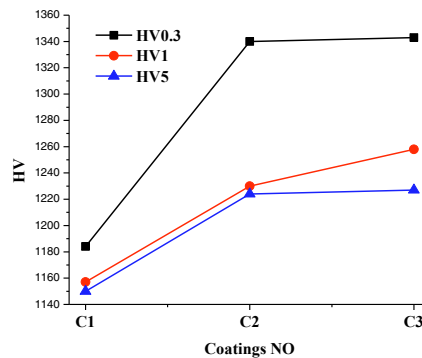


图 3. 不同载荷下各涂层的硬度

Fig. 3. The hardness of all the coatings under the various loads

结合表 1 和图 3 可以看出，硬度最高的 C3 涂层喷涂工艺参数为：煤油流量 6.5GPH，氧气流量 1950SCFH，送粉率 90g/min，喷涂距离 330mm。

2.3. 涂层的截面形貌分析

由图 4 可见，3 种 WC-10Co-4Cr 涂层孔隙率均较低，结构致密，且涂层无明显的层状结构。说明在喷涂过程中喷涂粒子在到达基体时具有较高的动能和热焓值，对基体有较强的撞击作用，涂层与基体之间结合紧密^[12]。

煤油流量、氧气流量和喷涂距离等喷涂工艺参数与喷涂涂层的组织结构有密切的关系。相比较而言，C3 涂层的孔隙率<C2 涂层的孔隙率<C1 涂层的孔隙率，这表明随着煤油流量和氧气流量的增大，喷涂焰流的速度较快，相应的被喷涂的粒子速度快，这些具有高动能的熔融和半熔融的粒子高速的撞击到基体上，形成了较致密的涂层结构。

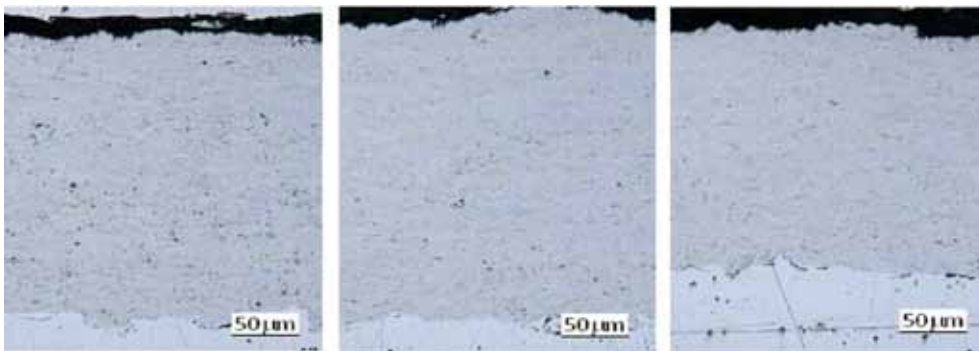


图 4. 三种涂层的截面金相照片 (a) C1; (b) C2; (c) C3

Fig. 4. The cross-sectional micrographs of the three coatings (a) C1; (b) C2; (c) C3

2.4. 涂层的开裂韧性分析

涂层与开裂韧性之间的关系如图 5 所示。由图 5 可以看出，涂层的开裂韧性与涂层的硬度之间基本上存在反比的关系，即涂层硬度越大，涂层的开裂韧性越小，即涂层的脆性就越大。

2.5. 涂层的磨粒磨损性能分析

三种涂层每 3000 转的平均磨损失重如图 6 所示。可以看出，涂层的硬度与磨损失重基本成反比关系，即涂层的硬度越高，磨损失重就越低，其抗磨粒磨损性能就越好。稍低的开裂韧性对涂层的抗磨粒磨损性能影响不大。一方面是湿砂橡胶轮磨粒磨损实验过程中被试样表面受到磨粒的冲击作用较小，属于非冲击磨损；另一方面，相对于 C1 和 C2 涂层，C3 涂层的开裂韧性虽然相对较低，但其开裂韧性的值仍然较高，约为 $3.48\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 。一般来说采用超音速火焰喷涂 WC/Co 或 WC/Co(Cr)涂层，其开裂韧性大于 $3\text{Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ 时，说明涂层的脆性不太大。在同样的试验工况下，调制态 45 钢磨损失重是 WC-10Co-4Cr 涂层的 90~103 倍，可见，在硬度较低的调质态 45 钢表面采用超音速火焰制备一层高硬度的 WC-10Co-4Cr 涂层能大大地提高材料的抗磨粒磨损性能。

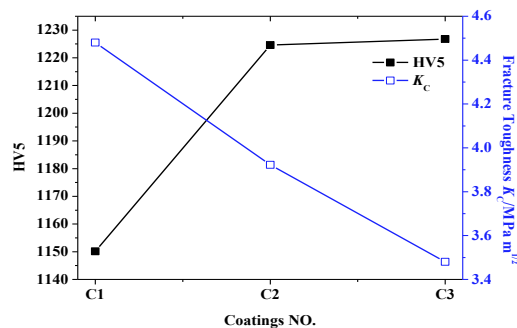


图 5. 涂层开裂韧性与硬度之间的关系

Fig. 5. The relationship between fracture toughness and hardness of all the coatings

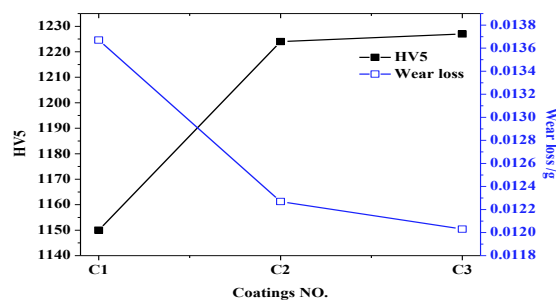


图 6. 涂层磨损失重与硬度之间的关系

Fig. 6. The relationship between wear loss and the hardness of all the coatings

涂层经磨粒磨损 9500 转后，WC-10Co-4Cr 涂层表面的典型磨损形貌如图 7 所示。

可以看出, WC 粒子周围的粘结相表面有较浅的犁沟(标记为“1”), 这些犁沟在遇到 WC 粒子时终止。部分 WC 粒子与周围的粘结相开始发生剥离(标记为“2”的 WC 粒子), 部分 WC 粒子脱离粘结相(标记为“3”的区域), 还有一部分 WC 粒子开始出现裂纹即将发生破裂(标记为“4”的区域)。通过这些典型的形貌并结合相关文献^[4,13]可知, 在磨损过程中, 首先是涂层中的粘结相 Co (Cr) 被切削和挤压, 随着磨损过程的不断进行, 粘结相逐步被切除掉, 露出的 WC 粒子也随之发生破碎和剥落。

这一过程中, 由于 Cr 的加入提高了 WC 颗粒与 Co 粘结相的结合, 所以高硬度的 WC 颗粒能够保持相对突出的状态, 从而保护处于其“阴影”中的粘结相, 起到抵抗大颗粒磨粒 (SiO_2) 的微切削和犁削作用。另外, 韧性较好的粘结相也能够有效地缓冲和吸收外界大颗粒磨粒所带来的冲击能量, 较好地支撑和固定了 WC 颗粒。所以 WC-10Co-4Cr 涂层在磨损过程中失重很小, 其主要磨损形式为均匀的磨耗磨损。调制态 45 钢基体硬度较低, 同时基体中缺乏高硬度的硬质相, 其相应的磨损机理以犁沟和切削为主, 导致调质态 45 钢表现出较差的抗磨粒磨损性能。

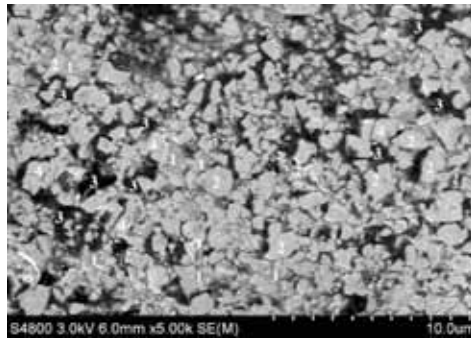


图 7. 涂层磨损区域典型表面形貌

Fig. 7. The typical wear micrograph of WC-10Co-4Cr coating

3. 结论

1. 煤油流量、氧气流量和喷涂距离等喷涂工艺参数对 WC-10Co-4Cr 涂层相结构影响很小。在喷涂过程中仅出现较轻微的 WC 脱碳现象, 涂层中以 WC 相为主相, 伴随着少量的 W_2C 相和非晶粘结相。
2. 煤油流量、氧气流量和喷涂距离等喷涂工艺参数对 WC-10Co-4Cr 涂层组织结构和硬度有较大影响。WC-10Co-4Cr 涂层的硬度和致密度随煤油和氧气流量的增加以及喷涂距离的减小而增加。当需要高的涂层抗磨粒磨损性能时, 可以在标准参数的基础上适当按上述原则调整喷涂工艺参数。
3. 涂层的开裂韧性和磨损失重都与涂层的硬度成反比, 所以提高涂层的硬度能够提高涂层的抗磨粒磨损性能, 但也会在一定程度上降低涂层的开裂韧性。相对于调制态 45 钢, WC-10Co-4Cr 涂层的抗磨粒磨损性能有显著的提高, 其主要的磨粒磨损形式为均匀的磨耗磨损。

References

- [1] Xu BS, Li CJ. Application and development of thermal spray technology. *Proceedings of the eighth national welding conference*. Beijing: Machine Industry Press. 1998, p. 148.
- [2] Yuan XJ, Wang HG, Zha BL, et al. Wear property of WC10Co4Cr coatings sprayed by multi-function high velocity oxygen fuel spray system. *Journal of Materials Science & Engineering* 2004; 22 (2): 204-208.

- [3] Barber J, Mellor B G, Wood R J K. The development of sub-surface damage during high energy solid particle erosion of a thermally sprayed WC-Co-Cr coating. *Wear* 2005; **259**(1): 125-134.
- [4] Zhang GH, Li S, Liu Y ,et al. Slurry erosion behavior of HVOF sprayed WC-10Co-4Cr coatings. *China Surface Engineering* 2007; **20** (4): 16-28.
- [5] Wank A, Wielage B, Pokhmurska H,et al. Comparison of hardmetal and hard chromium coatings under different tribological conditions. *Surf. Coat. Technol* 2006;**201** (5): 1975-1980.
- [6] Bolelli G, Cannillo V, Lusvardi L,et al. Mechanical and tribological properties of electrolytic hard chrome and HVOF-sprayed coatings. *Surf. Coat. Technol*; 2006;**200** (9): 2995-3009.
- [7] Wheeler DW, Wood RJK. Erosion of hard surface coatings for use in offshore gate valves. *Wear* 2005;**258** (1-4): 526-536.
- [8] Evans A G, Wilshaw TR. Quasi-static solid particle damage in brittle solids—I. Observations analysis and implications. *Acta Metallurgica* 1976; **24** (10): 939-956.
- [9] Tahar Sahraoui, Sofiane Guessasma, M. Ali Jeridane,et al. HVOF sprayed WC-Co coatings: Microstructure, mechanical properties and friction moment prediction. *Materials and Design* 2010;**31** (3): 1431-1437.
- [10] Yang QQ, Tetsuya Senda, Akira Ohmori. Effect of carbide grain size on microstructure and sliding wear behavior of HVOF-sprayed WC-12%Co coatings. *Wear* 2003; **254**(1-2):23-34.
- [11] Ding KY, Han YM, Li N,et al. Effect of HVOF spraying parameters on properties of WC-Co coating. *Welding Technology* 2007; **36** (6): 52-54.
- [12] Wirojanupatump S, Shipway P H, McCartney D G. The influence of HVOF powder feedstock characteristics on the abrasive wear behaviour of CrxCy-NiCr coatings . *Wear* 1997; **249** (9): 829-837.
- [13] Wang Q, Ding ZX, Chen ZH,et al. Performance Study of Submicron Structured WC-12Co Coatings sprayed by HVOF. *Journal of Hunan University(Natural Sciences)* 2007; **34** (2): 56-59.